

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-196920

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl.

B01J 38/48  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01D 53/96  
B01J 38/08

(21)Application number : 07-027722

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 25.01.1995

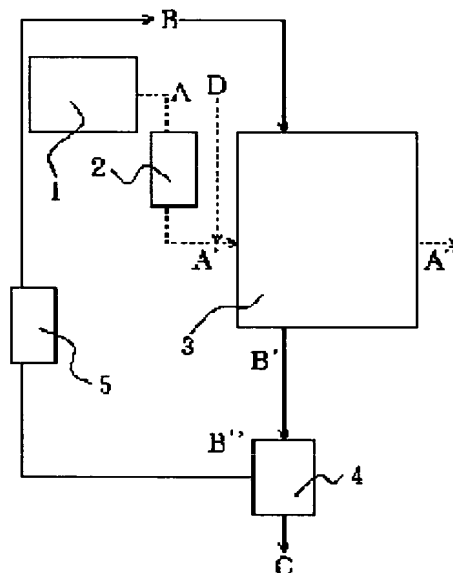
(72)Inventor : KITAGUCHI HISATSUGU  
IRITA TOSHIYUKI  
SENSUI YASUYUKI  
NISHIMURA YASUHIKO

## (54) REGENERATING METHOD FOR DENITRATING CATALYST

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To regenerate easily a catalyst to which ammonium sulfate adheres to lower the activities by adding ammonia to exhaust gas and reducing a nitrogen oxide by means of a denitrating catalyst, and then cleaning the denitrating catalyst by water of specified temperature and drying.

**CONSTITUTION:** Exhaust gas A exhausted out of a sintering machine 1 is dust removed by an electric dust collector 2. Exhaust gas A' after dust removing is introduced into a manganese ore moving layer 3, brought into contact with manganese ore B and ammonia D and sulfur dioxide in the gas A' is reacted with oxygen in the exhaust gas A' by the oxidized catalyst action of manganese dioxide in the manganese ore B and oxidized to turn into sulfur trioxide. Also a nitrogen oxide is reduced by the nitrating catalyst action in the manganese ore B to be removed from the exhaust gas A', and the desulfurized and denitrated exhaust gas A'' is exhausted into atmosphere. Then adherent ammonium sulfate is washed and removed out of the manganese ore B' by a washing equipment 4, and the manganese ore B' after washing is dried in a drying equipment 5 and circulated and reused in the manganese ore moving layer 3. At that time, the washing temperature is specified at 50° C-80° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-196920

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 38/48	A			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				

B 0 1 D 53/ 36 Z A B  
1 0 2 E

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-27722

(22) 出願日 平成7年(1995)1月25日

(71) 出願人 000006655  
新日本製鐵株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
(72) 発明者 北口 久継  
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新  
日本製鐵株式会社内  
(72) 発明者 入田 俊幸  
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新  
日本製鐵株式会社内  
(72) 発明者 泉水 康幸  
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新  
日本製鐵株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 秋沢 政光 (外1名)  
最終頁に続く

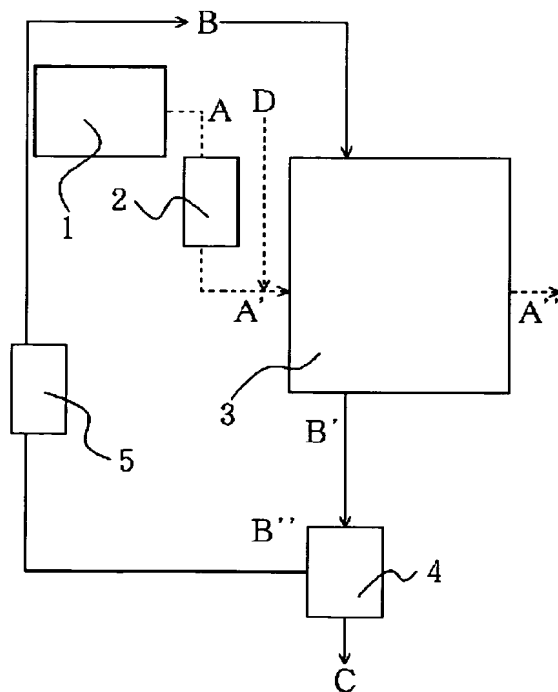
(54) 【発明の名称】 脱硝触媒の再生方法

(57) 【要約】

【目的】 硫黄酸化物含有低温排ガス中の窒素酸化物を除去するために使用するマンガン鉱石または二酸化マンガンからなる脱硝触媒に硫酸アンモニウムが付着して活性が低下した場合に、脱硝触媒を再生する。

【構成】 触媒性能の低下した脱硝触媒を50℃以上80℃以下の水で洗浄した後に乾燥し、脱硝触媒として再使用する。温度が200℃以上600℃以下でかつ酸素を5vol%以上含有しているガスで乾燥することが好ましい。

【効果】 触媒性能の低下した脱硝触媒を効率的に再生することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫黄酸化物および窒素酸化物を含む排ガスにアンモニアを添加してマンガン鉱石または二酸化マンガンからなる脱硝触媒により排ガス中の窒素酸化物を還元処理した後、前記脱硝触媒を 50℃以上 80℃以下の水で洗浄した後に乾燥することを特徴とする脱硝触媒の再生方法。

【請求項 2】 温度が 200℃以上 600℃以下でかつ酸素を 5vol% 以上含有しているガスで前記乾燥を行うことを特徴とする請求項 1 記載の脱硝触媒の再生方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば製鉄所の焼結機で発生する硫黄酸化物を含む低温排ガス中から窒素酸化物を除去ないし低減するための硫黄酸化物含有低温排ガス乾式脱硝触媒の再生方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 製鉄所の焼結機等から発生する硫黄酸化物を含む低温排ガス中から窒素酸化物を除去ないし低減する方法としては、「燃料転換と SO<sub>x</sub>・NO<sub>x</sub> 対策技術」（プロジェクトニュース社；安藤淳平著）199 ページ図 10-6 に示されるように、約 100～150℃の低温の排ガスをまず電気集塵した後、石灰石-石膏法の湿式脱硫で脱硫し、さらに湿式電気集塵機で浄化してからガス-ガス熱交換器と加熱炉により 400℃に加熱し、粒状触媒でアンモニア還元脱硝する方法があり、脱硝触媒は 1～2 年の寿命で基本的には循環再使用されない。

【0003】 また、二酸化マンガン触媒の再生に関しては、特開昭 51-2678 号公報に記載されているように、劣化した二酸化マンガンを硫酸に溶解し、これを電解液として導電性表面を持つ物体上に陽極酸化によって電着させる方法があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 「燃料転換と SO<sub>x</sub>・NO<sub>x</sub> 対策技術」に示される方法は、排ガス中の硫黄酸化物による触媒活性低下を防ぐために事前に硫黄酸化物の低減および排ガス温度上昇による硫酸アンモニウム生成抑制を行う必要があり、そのために脱硫設備、昇温設備が必要であり、非常に高価な方法であった。

【0005】 また、特開昭 51-2678 号公報記載の方法は電解を必要とするため設備費、運転費ともに高価であり、かつ電着で触媒を再生させるため触媒の担体として導電性表面を持つ物体が必要になるため触媒の形状に制約があり、二酸化マンガンを含んでいるマンガン鉱石は使用できない。

【0006】 本発明は、硫黄酸化物含有低温排ガス中の窒素酸化物を安価で高効率に除去するためにマンガン鉱石または二酸化マンガンからなる脱硝触媒を使用

と、脱硝触媒に硫酸アンモニウムが付着して活性が低下するので、この活性が低下した脱硝触媒の再生処理を容易にする方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、硫黄酸化物および窒素酸化物を含む排ガスにアンモニアを添加してマンガン鉱石または二酸化マンガンからなる脱硝触媒により排ガス中の窒素酸化物を還元処理した後、前記脱硝触媒を 50℃以上 80℃以下の水で洗浄した後に乾燥することを特徴とする脱硝触媒の再生方法である。なお、温度が 200℃以上 600℃以下でかつ酸素を 5vol% 以上含有しているガスで前記乾燥を行うと、触媒性能回復率が向上するので好ましい。

## 【0008】

【作用】 マンガン鉱石は硫黄酸化物を含有していない排ガス条件ではアンモニアを還元剤として優れた脱硝触媒機能を発揮するが、硫黄酸化物含有排ガス条件ではマンガン鉱石の酸化触媒作用により二酸化硫黄が三酸化硫黄に酸化され、この三酸化硫黄とアンモニアと水の反応により硫酸アンモニウムが生成する。この硫酸アンモニウム生成がアンモニアによる窒素酸化物の還元よりも反応速度が速いためマンガン鉱石表面に硫酸アンモニウムが付着し、脱硝触媒機能が低下する。一方、硫酸アンモニウムは 0℃で水 100g に 70.6g 溶解するように溶解度が高いため、常温すなわち 20～30℃での水洗により表面付着硫安は容易に除去でき、脱硝性能は回復する。しかし、単なる常温水洗では Mn 鉱石の nm オーダーの微細細孔に入り込んだ硫酸アンモニウムは容易に除去できない。そこで本発明では、水温をコントロールすることにより微細細孔の硫安除去を可能とし、脱硝性能を回復させることにした。また、水洗再生を繰り返すと硫安除去が充分に行われているにもかかわらず脱硫・脱硝性能が充分回復しない問題を解決するために、水洗後の乾燥温度と雰囲気を制御して脱硫・脱硝性能を回復させることにした。

【0009】 以下、図面を参照しながら本発明を具体的に説明する。図 1 に本発明のプロセスフローの一例を示す。

【0010】 焼結機 1 から排出された 90～150℃の排ガス A は電気集塵機 2 で含塵濃度が 100mg/Nm<sup>3</sup> 以下、好ましくは 50mg/Nm<sup>3</sup> 以下に除塵される。除塵後の排ガス A' はマンガン鉱石移動層 3 に導入され、移動層 3 内でマンガン鉱石 B と外部から導入されたアンモニア D と接触し、排ガス A' 中の二酸化硫黄はマンガン鉱石 B 中の二酸化マンガンの酸化触媒作用により排ガス A' 中の酸素と反応して三酸化硫黄に酸化され、続いて三酸化硫黄が排ガス A' 中の水分と外部より添加したアンモニア D との反応により硫酸アンモニウム〔(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>〕として固定化除去される。また、窒素酸化物はマンガン鉱石 B の脱硝触媒作用により

アンモニアDを還元剤として還元処理され、排ガスA'中から除去または低減され、脱硫・脱硝された排ガスA''は大気に放出される。

【0011】脱硫・脱硝後に硫黄酸化物を硫酸アンモニウムとして鉱石表面に固定化したマンガン鉱石B'は抜き出され、水洗設備4により硫酸アンモニウムを水で溶解してダストとともに硫酸水Cとして除去し、洗浄後のマンガン鉱石B''は乾燥設備5で乾燥後マンガン鉱石移動層3で循環再使用される。

【0012】本発明では水洗時の水洗温度を50℃以上80℃以下として脱硝性能の回復を著しく向上させる。50℃以上では硫酸溶解度の向上および溶解硫酸の拡散速度の上昇により脱硝触媒に付着した硫酸の除去率が著しく向上する。脱硝性能回復率も80℃まではほぼ硫酸除去率に対応して向上するが、80℃を越えると脱硝性能回復率が低下する。80℃を越えて脱硝性能回復率が低下する理由は、マンガン鉱石の表面性状が変化するためである。すなわち、マンガン鉱石は鉱石表面に脱硝性能に寄与する活性な酸素を保持しているが、80℃を越える温度での水洗ではこの酸素が水素基と置き替わるため図2に示すように脱硝性能は低下する。なお、硫酸除去率とは、脱硝触媒への付着硫酸量に対して水洗により除去された硫酸の割合、脱硝性能回復率とは、新しいマンガン鉱石を使用した場合の脱硝率に対して水洗再生を行ったマンガン鉱石を使用した場合の脱硝率の割合である。

【0013】水洗再生を繰り返していくと、50℃以上80℃以下の温度の水洗をおこなっても100℃程度の乾燥では脱硝性能が徐々に低下していく。これは脱硝-水洗再生の繰り返しでマンガン鉱石表面の活性な酸素が失われるためであると考えられるので、酸素存在下で高温で乾燥することにより水洗再生の繰り返しで失われたマンガン鉱石表面の酸素を回復させる。具体的には、乾燥温度を200℃以上600℃以下に制御し、かつ酸素\*

水洗除去硫酸量

$$\text{硫酸除去率 (\%)} = \frac{\text{水洗除去硫酸量}}{\text{付着硫酸量}} \times 100$$

付着硫酸量

水洗再生マンガン鉱石6時間後脱硝率

$$\text{脱硝性能回復率 (\%)} = \frac{\text{水洗再生マンガン鉱石6時間後脱硝率}}{\text{新マンガン鉱石6時間後脱硝率}} \times 100$$

新マンガン鉱石6時間後脱硝率

【0017】また、二酸化マンガンに対しても同様の再生処理を行ったところ、マンガン鉱石と同等の結果が得られた。

【0018】

【実施例2】実施例1と同じ条件での脱硝実験、60℃水洗、110～700℃の温度範囲での空気乾燥のサイクルによる脱硝-再生繰り返しを行い、脱硝性能回復率と繰り返し回数の関係を求めた結果を図3に示す。110℃乾燥では繰り返し回数が増加すると脱硝性能回復率が徐々に低下した。200℃以上600℃以下の乾燥で

\*を5vol%以上含有しているガスで乾燥を行うことにより脱硝性能回復率が向上する。乾燥温度が200℃未満では表面酸化反応速度が非常に遅くなるため表面酸化に長時間を要し、実用的でない。乾燥温度が600℃を越えるとマンガン鉱石の構造が変化し、図3に示すように、触媒性能が低下する。また、表1に示すように、酸素濃度が5%未満では乾燥温度が200℃以上でも脱硝性能が十分に回復しない。酸素濃度は100%に近い方がよいが、空気中の酸素濃度である21%以下が実用上好ましい。

【0014】水洗は脱硝触媒と水が十分に接触できる機構で行えばよい。また、乾燥も乾燥温度、酸素濃度が制御できれば方式、方法は問わない。

【0015】

【実施例1】新しいマンガン鉱石を固定層に充填し、 $\text{NO}_x$ : 200ppm、 $\text{SO}_x$ : 200ppm、 $\text{O}_2$ : 15%、 $\text{H}_2\text{O}$ : 10%、残り $\text{N}_2$ の成分に調整した模擬排ガスをを用い、アンモニア添加濃度600ppm、空間速度: 5000 $\text{hr}^{-1}$ 、反応温度: 120℃の条件で6時間脱硝性能評価を行った後、実験前後のマンガン鉱石の重量差より付着硫酸量を求めた。20～90℃の種々の温度で硫酸付着マンガン鉱石の水洗を行い、110℃で空気乾燥後、重量測定を行い、水洗前後のマンガン鉱石重量差より水洗除去硫酸量を求めた。この水洗再生マンガン鉱石を用いて再度、脱硝性能評価を6時間行った。数1により、水洗温度と硫酸除去率および脱硝性能回復率の関係を求めた結果を図2に示す。水洗温度の上昇と共に硫酸除去率および脱硝性能回復率が上昇し、50℃以上では硫酸溶解度の向上および溶解硫酸の拡散速度の上昇により硫酸除去率が著しく向上した。脱硝性能回復率も80℃まではほぼ硫酸除去率に対応して向上したが、80℃を越えると低下した。

【0016】

【数1】

は脱硝性能がほとんど元通りに回復した。700℃での乾燥では脱硝性能は回復しなかった。

【0019】

【実施例3】実施例1と同じ条件での脱硝実験、60℃水洗、雰囲気酸素濃度4～21vol%、110～700℃の乾燥条件での脱硝-再生繰り返しを行った。脱硝-再生10回繰り返し時における脱硝性能回復率と乾燥温度、乾燥ガス中酸素濃度の関係を表1に示す。乾燥ガスの酸素以外の成分は窒素とした。酸素濃度が5vol%以上で脱硝性能回復率が著しく向上した。

【0020】

\* \* 【表1】

		脱硝-再生10回繰り返し時脱硝性能回復率 (%)						
乾燥温度 (°C)		110	200	300	400	500	600	700
酸 素 濃 度  %	21 (空気)	82	94	95	94	94	94	65
	10	80	93	94	94	93	93	64
	5	78	93	94	93	93	92	63
	4	55	71	72	74	73	72	60

【0021】

【発明の効果】本発明により触媒性能の低下したマンガン鉱石または二酸化マンガン触媒を効率的に再生することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプロセスフローの一例を示す図である。

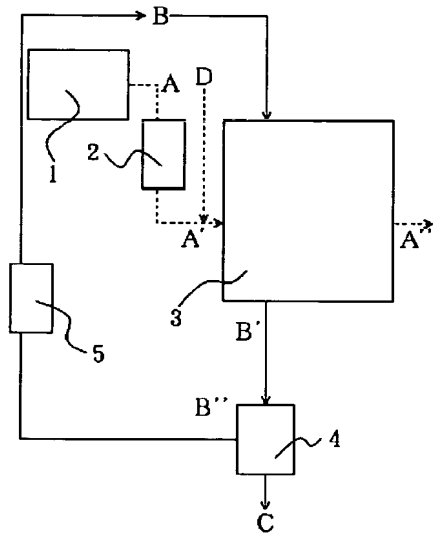
【図2】硫安除去率および脱硝性能回復率と水洗温度の関係を示す図である。

【図3】脱硝性能回復率と繰り返し回数の関係を示す図である。

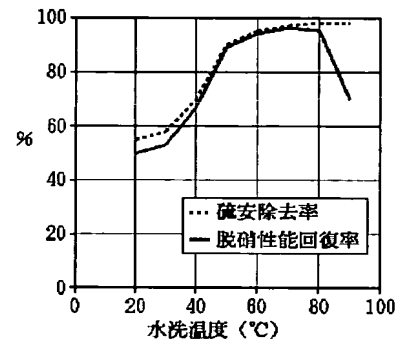
※【符号の説明】

- 1 焼結機
- 2 電気集塵機
- 3 マンガン鉱石移動層
- 4 水洗設備
- 5 乾燥設備
- A、A'、A'' 排ガス
- B、B'、B'' マンガン鉱石
- C 硫安水
- D アンモニア

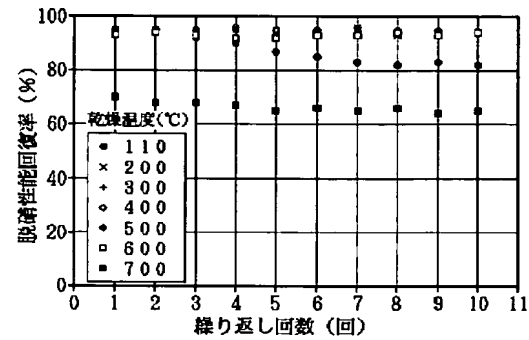
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

B 0 1 D 53/96

B 0 1 J 38/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 西村 泰彦

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新

日本製鐵株式会社内